

引用格式:张芮菡,胡博,彭先,等.碳酸盐岩储气库多孔介质中多组分体系扩散规律研究[J].油气藏评价与开发,2025,15(4):564-570.

ZHANG Ruihan, HU Bo, PENG Xian, et al. Study on diffusion patterns of multi-component systems in porous media of carbonate gas storage[J].

Petroleum Reservoir Evaluation and Development, 2025, 15(4): 564-570.

DOI: 10.13809/j.cnki.cn32-1825/te.2025.04.004

# 碳酸盐岩储气库多孔介质中多组分体系 扩散规律研究

张芮菡<sup>1</sup>, 胡博<sup>1</sup>, 彭先<sup>2</sup>, 张飞<sup>2</sup>, 汪永朝<sup>1</sup>, 赵玉龙<sup>1</sup>

(1. 西南石油大学油气藏地质及开发工程全国重点实验室, 四川 成都 610500;

2. 中国石油西南油气田公司勘探开发研究院, 四川 成都 610041)

**摘要:**目前,国际地缘政治局势复杂多变,能源供应链面临诸多不确定性。储气库作为国家能源储备体系的重要组成部分,可有效地缓冲国际天然气市场价格波动与供应中断风险,保障民生和工业生产等领域稳定用气,成为守护国家能源安全的坚实屏障。对于储气库多组分、多周期注采的高效安全运行,准确掌握储气库中工作气与垫层气的混合气扩散流动规律至关重要。然而,现有的气体扩散实验多聚焦于页岩、煤和致密岩石,对碳酸盐岩中多组分气体扩散规律认识尚不清晰。该研究选用卧龙河气田石炭系黄龙组上统的碳酸盐岩岩样,通过核磁共振和高压压汞实验测定碳酸盐岩孔喉半径分布特征,开展了CH<sub>4</sub>与CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>多组分体系的扩散实验,并通过拟合结果对比分析优选了适用于多尺度碳酸盐岩储层的气体扩散系数数学模型。研究表明:碳酸盐岩岩样具有明显的多尺度孔隙分布特征。在相同温度和压力下,岩石孔隙度和渗透率越大,各组分气体的扩散系数越大,CH<sub>4</sub>与CO<sub>2</sub>的二元扩散系数高于N<sub>2</sub>与CO<sub>2</sub>的二元扩散系数。在多组分体系扩散中,O<sub>2</sub>扩散系数最大,CH<sub>4</sub>扩散系数次之,而N<sub>2</sub>与CO<sub>2</sub>扩散系数最小。O<sub>2</sub>的存在影响了CH<sub>4</sub>与N<sub>2</sub>扩散系数对CO<sub>2</sub>和N<sub>2</sub>体积分数变化的响应。通过结合实验数据优选的气体扩散系数数学模型可推广应用于不同温度和压力条件下的扩散系数预测。研究成果可为储气库运行规律准确预测和运行制度合理设计提供实验和计算方法。

**关键词:**碳酸盐岩;扩散系数;多组分;扩散实验;数学模型

中图分类号:TE133

文献标识码:A

## Study on diffusion patterns of multi-component systems in porous media of carbonate gas storage

ZHANG Ruihan<sup>1</sup>, HU Bo<sup>1</sup>, PENG Xian<sup>2</sup>, ZHANG Fei<sup>2</sup>, WANG Yongchao<sup>1</sup>, ZHAO Yulong<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploitation, Southwest Petroleum University, Chengdu, Sichuan 610500, China; 2. Exploration and Development Research Institute, PetroChina Southwest Oil & Gasfield Company, Chengdu, Sichuan 610041, China)

**Abstract:** Currently, the international geopolitical landscape is complex and volatile, with energy supply chains facing significant uncertainties. Gas storage, as a crucial component of the national energy reserve system, can effectively mitigate risks from fluctuations in international natural gas market prices and supply disruptions, ensuring stable gas supply for residential and industrial use, thereby serving as a robust safeguard for national energy security. For the safe and efficient operation of gas storage under multi-component, multi-cycle injection, and production conditions, accurately understanding the diffusion and flow patterns of mixed gases—working gas and cushion gas—in gas storage is essential. However, experimental studies on gas diffusion mainly focus on shale, coal, and tight formations, leaving the diffusion patterns of multi-component gases in carbonate reservoirs poorly understood. In this study, carbonate rock samples from the Upper Carboniferous Huanglong Formation (upper member) of the Wolonghe gasfield were examined, and the distribution of pore-throat radius were characterized using nuclear magnetic resonance and high-pressure mercury intrusion experiments. Diffusion experiments were conducted on gas mixtures containing CH<sub>4</sub> with CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, and O<sub>2</sub>. Through comparative analysis of fitting results, the optimal mathematical model for gas diffusion coefficients applicable to multiscale carbonate reservoirs was selected. The results showed that the carbonate rock samples exhibited pronounced distribution characteristics of multi-scale pore structure. Under identical temperature and pressure conditions, higher porosity

收稿日期:2024-03-22。

第一作者简介:张芮菡(1989—),男,博士,副研究员,主要从事复杂油气藏渗流理论、试井及数值模拟方面的教学及科研工作。地址:四川省成都市新都区新都大道8号,邮政编码:610500。E-mail: ruihanzhang@swpu.edu.cn

通信作者简介:胡博(2000—),男,在读硕士研究生,主要从事气藏开发理论、实验与数值模拟相关科研工作。地址:四川省成都市新都区新都大道8号,邮政编码:610500。E-mail: 2682016524@qq.com

基金项目:中国石油-西南石油大学创新联合体专题项目“多重介质跨尺度升级的有水气藏数值模拟技术”(2020CX010403);四川省自然科学基金面上项目“注CO<sub>2</sub>作垫层气的枯竭含硫气藏型储气库最优运行机制模拟研究”(2022NSFSC0190)。

and permeability led to larger diffusion coefficients for all gas components. Moreover, the binary diffusion coefficient of the CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub> pair exceeded that of the N<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> pair. In a multi-component system, O<sub>2</sub> exhibited the largest diffusion coefficient, followed by CH<sub>4</sub>, while N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> had the smallest diffusion coefficients. The presence of O<sub>2</sub> affected how the diffusion coefficients of CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub> responded to changes in the volumetric fractions of CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>. The mathematical model optimized using experimental data can be extended to predict diffusion coefficients under different temperature and pressure conditions. These findings provide experimental and computational methods for accurately predicting the patterns of gas storage operations and designing rational operational strategies.

**Keywords:** carbonate rock; diffusion coefficient; multi-component; diffusion experiment; mathematical model

近年来,能源价格高位波动显著加剧,天然气安全供应压力持续增加,储气库战略地位愈发凸显。截至2022年底,中国已完成20座枯竭油气藏型储气库和4座盐穴储气库的建设,总工作容量约为 $192 \times 10^8 \text{ m}^3$ <sup>[1]</sup>。华北苏4储气库由潜山碳酸盐岩水淹枯竭气藏改建,有效库容已达 $33.2 \times 10^8 \text{ m}^3$ <sup>[2]</sup>。四川盆地碳酸盐岩气藏分布广泛,可因地制宜改造枯竭型碳酸盐岩气藏为储气库。相国寺储气库开创了西南地区首座碳酸盐岩地下储气库的先河,而目前在建的牟家坪、老翁场储气库群是中国首座复杂缝洞型碳酸盐岩储气库群,进一步填补了国内外碳酸盐岩储气库技术领域的空白<sup>[3-7]</sup>。尽管在碳酸盐岩储气库领域取得了显著的进展,但其中涉及的多组分混合气扩散流动机理仍亟待解决。

目前,国内外学者对多孔介质内气体扩散进行了广泛的实验研究和数学模型推导<sup>[8]</sup>。CHEN等<sup>[9]</sup>通过实验研究了页岩气在地层温度和不同有效应力下的等压扩散;曲斌等<sup>[10]</sup>改进了扩散系数实验装置,并研究了温度、围压、气体压力与扩散系数的关系;张璐等<sup>[11]</sup>研究了不同操作流程对扩散实验的影响;卢丽等<sup>[12]</sup>研发了深层天然气扩散模拟装置,并将实验结果与先前研究人员发布的实验数据进行对比;余洋阳等<sup>[13]</sup>通过实验和分子模拟研究了不同压力下CO<sub>2</sub>与凝析气的扩散;邹雨等<sup>[14]</sup>通过实验测定了纳米孔隙中CH<sub>4</sub>的等压扩散系数,并推导了页岩扩散系数数学模型。扩散实验可以深入了解储层中的气体扩散规律,而在实际工程设计和数值模拟中,需要利用气体扩散模型从更宏观的角度把握这些规律。近年来,众多学者基于分形几何理论及引入不同的参数推导了许多气体扩散系数数学模型<sup>[15-22]</sup>,部分学者基于分形理论提出了归一化的气体扩散系数模型<sup>[23-24]</sup>。ZHEN等<sup>[25]</sup>基于Y形树状分形网络提出了多孔介质气体扩散系数模型;马亮等<sup>[26]</sup>基于随机漫步法生成的分形孔模型和气体分子扩散的控制方程,通过大量数值模拟,得到了Knudsen(克鲁森)区和过渡区内气体扩散系数的表达式;李长俊等<sup>[27]</sup>通过PR(彭-罗宾逊)状态方程校正Fuller(佛勒)模型计算的二元气体扩散系数,利用热力学因子矩阵校正后的CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>3组分Fick(菲克)扩散系数矩阵研究了混合气体的扩散特征;张舒等<sup>[28]</sup>建立CO<sub>2</sub>气体扩散三维模型,通过校正后气体扩散经验公式研究孔隙半径和孔隙度对CO<sub>2</sub>扩散的影响;OLUMEGBON等<sup>[29]</sup>使用

机器学习算法预估了一定温度和压力范围内多种气体的二元气体扩散系数。

前人的扩散实验主要是研究不同温压条件对页岩、煤和致密岩石中二元气体扩散的影响,气体扩散系数数学模型主要基于分形理论推导和经验公式校正<sup>[30]</sup>。在储气库多周期注采情况下,工作气与垫层气的混合气扩散流动机理亟待解决,并明确气体扩散系数数学模型对多尺度碳酸盐岩的适用性。工业废气作为储气库垫层气可以有效降低建库成本,而锅炉烟气及氧化吸收尾气等工业废气主要组成为CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>和O<sub>2</sub><sup>[31]</sup>。因此,选用卧龙河气田石炭系黄龙组的碳酸盐岩岩样,设计并开展CH<sub>4</sub>与CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>多组分体系扩散实验,通过编程计算对比实验数据,优选出气体扩散系数数学模型。

## 1 实验条件

实验所用碳酸盐岩岩样取自卧龙河气田石炭系黄龙组上统(表1)。石炭系黄龙组属半封闭海湾的海进沉积序列,埋深超过3 730 m,孔隙度介于0.27%~15.74%,渗透率介于 $(0 \sim 127.2) \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ ,平均含水饱和度为46.52%,主要岩性为灰褐色云岩、灰岩,选用的实验岩样属于孔隙-裂缝型的II类优质储层<sup>[32-33]</sup>。

表1 卧龙河气田石炭系黄龙组碳酸盐岩岩样基本参数  
Table 1 Basic parameters of carbonate rock samples from Carboniferous Huanglong Formation in Wologonghe gasfield

实验岩样	长度/ mm	直径/ mm	孔隙度/ %	渗透率/ $10^{-3} \mu\text{m}^2$
卧44-213	50.34	25.39	9.21	0.86
卧44-214-1	49.40	25.65	10.92	1.27
卧44-214-2	30.12	25.93	13.01	4.57

对卧44-213岩样开展核磁共振和高压压汞实验。从压汞数据可以看出,卧44-213岩样的排驱压力介于0.116 2~0.184 0 MPa,以小孔隙为主,曲线平整,孔喉半径分布范围较为集中(图1)。卧44-213岩样的核磁共振结果为连续三峰型,第1峰、第2峰和第3峰峰值对应的孔喉半径分别为2.68、8.14、228.10 nm。第1峰孔喉半径介于1.77~4.67 nm,占比3.17%;第2峰孔喉半径介于4.67~13.24 nm,占比3.27%;第3峰孔喉半径介于13.24~3 665.70 nm,占比93.56%(图2)。

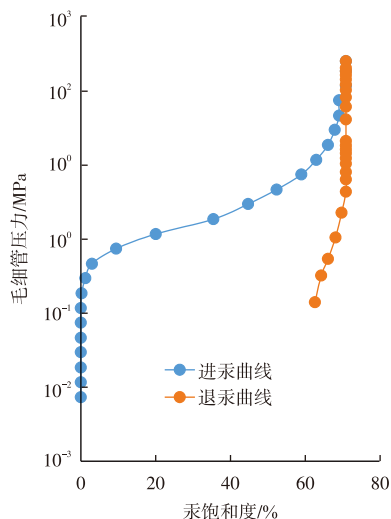


图1 卧龙河气田石炭系卧44-213岩样高压压汞毛细管压力曲线

Fig. 1 High pressure mercury injection capillary pressure curve of Carboniferous Wo 44-213 rock sample in Wolonghe gas field

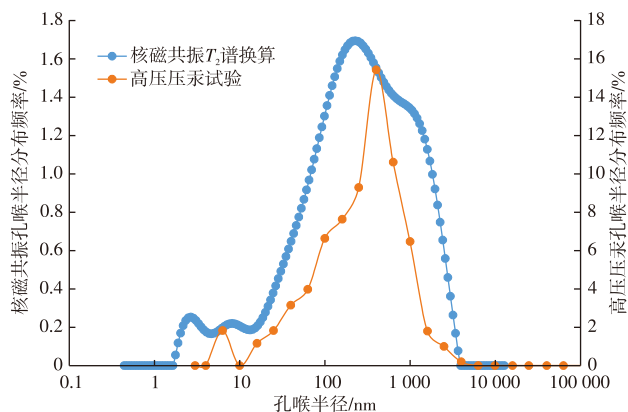


图2 卧龙河气田石炭系卧44-213岩样孔喉半径分布频率

Fig. 2 Distribution frequency of pore-throat radii of Carboniferous Wo 44-213 rock samples in Wolonghe gas field

综合高压压汞和核磁共振结果,卧44-213岩样显示出孔隙结构以小孔隙为主,孔喉半径分布相对集中。核磁共振揭示了岩样的孔隙结构存在连续的三峰型,不同孔喉半径区间的占比呈现明显差异。综合测试结果表明:碳酸盐岩岩样具有明显的多尺度孔隙分布特征。

## 2 实验设计与方案

该实验使用QTKS-II泥页岩气体扩散系数测定仪开展CH<sub>4</sub>与CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>多组分体系等压扩散实验,使用SC-6000型气相色谱仪进行定性和定量分析。

根据菲克第二定律,岩石中气体扩散系数的计算见式(1)<sup>[34]</sup>:

$$D = \frac{\ln[(C_1 - C_2)/(C_{1i} - C_{2i})]}{A(1/V_1 + 1/V_2)(t_i - t_0)/L} \quad (1)$$

式中: $D$ 为气体在岩石中的扩散系数,单位cm<sup>2</sup>/s; $C_1$ 为初始时刻该气体在左扩散室中的体积分数,%; $C_2$ 为初始时刻该气体在右扩散室中的体积分数,%; $C_{1i}$ 为*i*时刻该气体在左扩散室中的体积分数,%; $C_{2i}$ 为*i*时刻该气体在右扩散室中的体积分数,%; $A$ 为岩样的截面积,单位cm<sup>2</sup>; $V_1$ 为左扩散室的容积,单位cm<sup>3</sup>; $V_2$ 为右扩散室的容积,单位cm<sup>3</sup>; $t_i$ 为第*i*时刻,单位s; $t_0$ 为初始时刻,单位s; $L$ 为岩样的长度,单位cm。

通过色谱仪定量分析不同扩散时间下左、右扩散室中的气体组分,绘制体积分数变化 $\ln(\Delta C_i/\Delta C_i)$ 与气体累积扩散时间( $t_i - t_0$ )的关系曲线,应用最小二乘法拟合曲线斜率,将斜率带入式(1),根据菲克定律即可得气体扩散系数。扩散系数表征扩散过程的速率,因此可以通过式(1)得到不同气体的扩散系数。

## 3 实验流程与步骤

实验参照中华人民共和国石油天然气行业标准《岩石中烃类气体扩散系数的测定》(SY/T 6129—2016),实验步骤如下:

1) 连接设备及管线,装入洗油并烘干后的岩样,使用真空泵抽真空2 h,然后关闭抽真空阀,等待0.5 h,检查装置气密性。

2) 关闭所有阀门,使用围压增压阀加压,打开加热开关,等待温度和围压稳定2.5 h。然后通过左、右进气阀缓慢加入气体,使岩样两端面压力相等,直至达到实验压力,等待气体扩散。

3) 每次间隔0.5~6.0 h取样,取样前对取样室和测量室抽真空,然后对左、右扩散室取样并送样至色谱仪,当右扩散室中能够稳定检测出烃类气体,且烃类气体含量规律性增加,采气至少8次后实验即可终止。

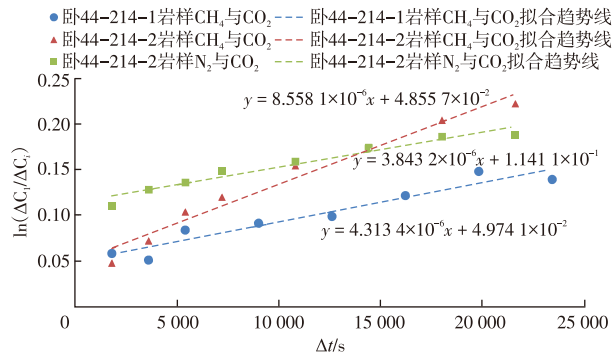
4) 测量完成后通过溢流阀把取样室和测量室的多余气体排掉,打开围压降压阀,等待压力降到大气压,关闭加热开关,待夹持器降至室温,最后取出岩样,关闭仪器电源。

## 4 结果分析与讨论

### 4.1 多组分气体扩散系数实验测定

实验选取卧44-214-1和卧44-214-2碳酸盐岩岩样,在地层温度和压力条件下开展了CH<sub>4</sub>与不同气体的等压扩散实验。通过拟合实验数据,得到二元气体扩散的 $\ln(\Delta C_i/\Delta C_i)$ 与扩散时间关系曲线(图3)。实验岩样的孔隙度从10.92%增至13.01%,渗透率从 $1.27 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ 增至 $4.57 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ ,线性拟合的斜率提高了98.41%,CH<sub>4</sub>

与CO<sub>2</sub>的二元扩散系数提高了18.38%(表2)。说明在相同实验条件下,岩样物性参数越好,气体扩散通道愈大,气体扩散速率更迅速,二元扩散系数也越大。



注:Δt为扩散时间。

图3 ln(ΔCi/ΔCi)与扩散时间线性拟合结果

Fig. 3 Linear fitting results of ln(ΔCi/ΔCi) and diffusion time

表2 二元气体扩散系数

Table 2 Binary gas diffusion coefficients

实验岩样	左扩散室 气体组分	右扩散室 气体组分	实验 压力/MPa	实验 温度/℃	二元扩散 系数/(m <sup>2</sup> /s)
卧44-214-1	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	31	80	8.247×10 <sup>-9</sup>
卧44-214-2	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	31	80	9.763×10 <sup>-9</sup>
	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	31	80	4.384×10 <sup>-9</sup>

在地层温度和压力条件下,卧44-214-2岩样实验测定的CH<sub>4</sub>与CO<sub>2</sub>的二元扩散系数是N<sub>2</sub>与CO<sub>2</sub>的二元扩散系数的2.23倍,说明N<sub>2</sub>和CO<sub>2</sub>在储层条件下的二元气体扩散较慢。因此,在储气库运行中可以注入适量N<sub>2</sub>,受重力分异和气体扩散系数的影响,储层中N<sub>2</sub>会处于CH<sub>4</sub>和CO<sub>2</sub>之间,从而减缓储气库中垫层气与工作气的混合(图4)。

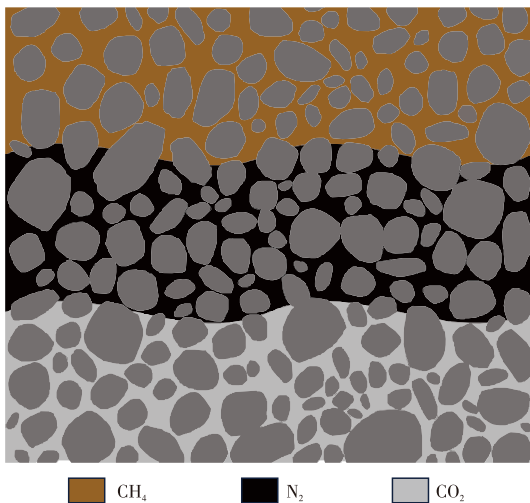
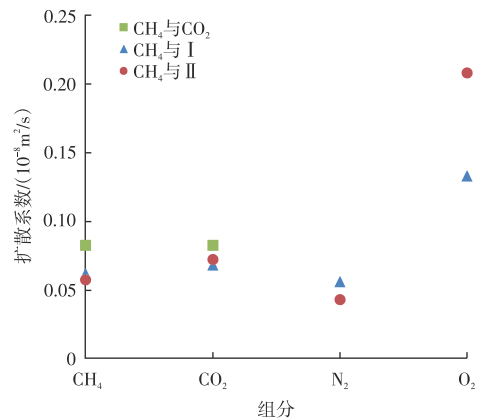


图4 储气库的工作气与垫层气示意图

Fig. 4 Schematic diagram of working gas and cushion gas in gas storage

在卧44-214-1岩样的4组分气体扩散实验中,实验压力为31 MPa,实验温度为80℃。右扩散室CO<sub>2</sub>的体积分数从13%增至28%,N<sub>2</sub>的体积分数从82%降至67%。实验结果显示:CO<sub>2</sub>扩散系数上升了5.79%,O<sub>2</sub>扩散系数上升了56.58%,CH<sub>4</sub>扩散系数下降了6.90%,N<sub>2</sub>扩散系数下降了23.31%(图5)。4组分扩散实验中提高CO<sub>2</sub>体积分数和降低N<sub>2</sub>体积分数,观察到CH<sub>4</sub>和N<sub>2</sub>的扩散系数有一定程度的下降,而CO<sub>2</sub>和O<sub>2</sub>扩散系数则在增大。这表明在多组分气体扩散中,各气体对气体组分变化的响应存在差异。



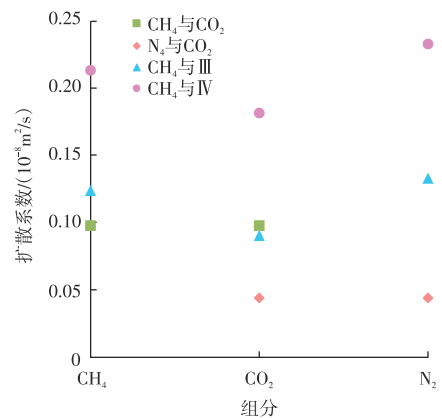
注:I表示气体组分为13%CO<sub>2</sub>、82%N<sub>2</sub>和5%O<sub>2</sub>;

II表示气体组分为28%CO<sub>2</sub>、67%N<sub>2</sub>和5%O<sub>2</sub>。

图5 卧龙河气田石炭系卧44-214-1岩样气体扩散系数

Fig. 5 Gas diffusion coefficients of Carboniferous Wo 44-214-1 rock samples in Wologhe gasfield

在卧44-214-2岩样的3组分气体扩散实验中,实验压力为31 MPa,实验温度为80℃。右扩散室CO<sub>2</sub>的体积分数从20%增至40%,N<sub>2</sub>的体积分数从80%降至60%。实验结果显示:3组分气体的扩散系数均呈上升趋势,其中CH<sub>4</sub>扩散系数上升了72.82%,CO<sub>2</sub>扩散系数上升了101.67%,N<sub>2</sub>扩散系数上升了75.49%(图6)。3组分气体



注:III表示气体组分为20%CO<sub>2</sub>和80%N<sub>2</sub>;

IV表示气体组分为40%CO<sub>2</sub>和60%N<sub>2</sub>。

图6 卧龙河气田石炭系卧44-214-2岩样气体扩散系数

Fig. 6 Gas diffusion coefficients of Carboniferous Wo 44-214-2 rock samples in Wologhe gasfield

扩散实验中,随着CO<sub>2</sub>体积分数的增加以及N<sub>2</sub>体积分数的降低,各气体扩散系数均有所增加,混合气体整体的扩散能力有所提高。因此,CO<sub>2</sub>体积分数增加和N<sub>2</sub>体积分数降低的综合影响促进了气体在多孔介质中的扩散过程。

#### 4.2 气体扩散系数数学模型优选

在进行气体扩散系数数学模型计算前,首先需要进行计算参数的处理。气体扩散系数数学模型的基本参数分为两类:一类是储层和气体特征参数,如偏差因子、

黏度等;另一类是实验数据,包括实验压力、岩样物性参数等。其中,平均孔隙直径是通过累加核磁数据中不同孔隙直径乘以该孔喉半径对应的孔喉半径分布摩尔分数百分比得到。模型中孔隙最大直径为 $7.3314 \times 10^{-6}$  m,孔隙最小直径为 $3.5367 \times 10^{-9}$  m,平均孔隙直径为 $1.0516 \times 10^{-6}$  m。

目前,分形树状网络模型和多组分气体扩散模型更适用于数值模拟,以宏观研究气体扩散机理;而经验公式法、基于分形模型及其他参数推导的数学模型(表3),更适用于与气体扩散实验对比。

表3 气体扩散系数数学模型

Table 3 Mathematical models of gas diffusion coefficients

年份	模型名	基本原理	特点
2012	ZHENG Qian模型	分形理论、非克定律	当体孔隙度小于0.7时,模型与实验数据结果相符,如果多孔介质中的孔隙连接非常复杂,模型可能不太适用
2017	XU Peng模型	毛细管束模型、分形理论、非克定律	可用于估计多尺度多孔介质的气体扩散系数,但在处理纳米多孔介质中的扩散时存在一定的局限性
2017	徐鹏模型	毛细管束模型、分形理论、非克定律	模型中不涉及经验常数,对深化多尺度多孔介质的气体运输机理具有重要意义
2019	牟新竹模型	毛细管束模型、分形理论、非克定律	能够相对准确地预测各向同性均质多孔介质中的气体有效扩散系数
2021	张舒模型	Millington and Quirk模型	使用Millington and quirk模型对不同气体扩散类型的基本理论公式进行修正

通过对表3中的模型进行编程计算,得到了CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>的自扩散系数(图7、图8)。由此可知:O<sub>2</sub>扩散系数最大,CH<sub>4</sub>扩散系数次之,N<sub>2</sub>扩散系数与CO<sub>2</sub>扩散系数计算结果相近,实验结果与数学模型结果大致一致。数学模型中气体组分主要通过分子量、气体分子直径等因素对气体扩散系数产生影响。在气体性质参数中,O<sub>2</sub>的气体分子直径最小,而CH<sub>4</sub>的分子量最轻,分子质量和分子直径较低的气体更容易发生扩散。因此,其气体扩散系数相对较大,这与多组分扩散实验结果的趋势大致相同。

基于二元气体扩散实验的气体组分,对计算结果与

扩散实验结果进行对比(表4)。总体来说ZHENG Qian、XU Peng、徐鹏和牟新竹的扩散模型计算出来的气体扩散系数偏低,而张舒经修正后的经验公式法所计算出的扩散系数与实验结果最为接近(图5、图6)。分析认为:碳酸盐岩呈现明显的多尺度孔径分布特征,核磁数据得到岩样孔隙最小直径和孔隙最大直径之比为 $4.8241 \times 10^{-4}$ ,ZHENG Qian、XU Peng、徐鹏和牟新竹的模型主要使用最大和最小孔隙直径计算,因此这些模型最终计算出的气体扩散系数整体偏小。张舒模型使用的是加权平均孔隙直径,在2块岩样实测的CH<sub>4</sub>和CO<sub>2</sub>二元扩散系数,张舒模型的计算结果较好,误差分别为5.24%和5.05%。同

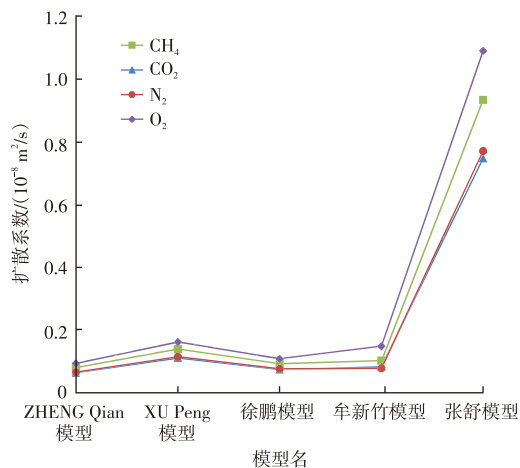


图7 卧龙河气田石炭系卧44-214-1岩样气体扩散系数数学模型

Fig. 7 Mathematical models of gas diffusion coefficients of Carboniferous Wo 44-214-1 rock samples in Wolonghe gasfield

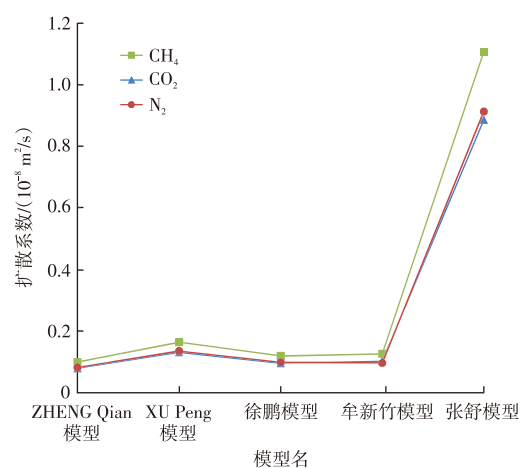


图8 卧龙河气田石炭系卧44-214-2岩样气体扩散系数数学模型

Fig. 8 Mathematical models of gas diffusion coefficients of Carboniferous Wo 44-214-2 rock samples in Wolonghe gasfield

表4 CH<sub>4</sub>与CO<sub>2</sub>气体扩散系数  
Table 4 CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> gas diffusion coefficients

实验 岩样	扩散系数/(10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> /s)					
	ZHENG Qian 模型	XU Peng 模型	徐鹏 模型	牟新竹 模型	张舒 模型	实验 结果
卧44-214-1	0.976 6	1.985 6	0.916 2	1.422 7	7.815 5	8.247 3
卧44-214-2	1.204 0	2.402 9	1.176 2	1.747 1	9.269 5	9.762 6

注:表中所列二元气体扩散系数是通过对相关气体性质参数进行算术平均处理所得。

时,张舒模型计算得到的气体扩散系数与多组分扩散实验中各气体的扩散系数在一个数量级内,并且在多组分扩散中,各气体的扩散系数大小趋势相同。因此,仍可采用张舒模型预测多孔介质中多组分气体的扩散系数。

## 5 结论

1) 岩样孔隙度和渗透率越好,气体扩散速率越快,气体扩散系数也更大。在地层条件下,CH<sub>4</sub>与CO<sub>2</sub>的二元扩散系数高于N<sub>2</sub>与CO<sub>2</sub>的二元扩散系数,N<sub>2</sub>和CO<sub>2</sub>在储层条件下的混合气体扩散较慢。储气库中的N<sub>2</sub>受重力分异和气体扩散的影响,有效减缓储气库中垫层气与工作气的混合,推动CO<sub>2</sub>地质埋存。

2) 在3组分气体扩散实验中,CO<sub>2</sub>体积分数增加和N<sub>2</sub>体积分数降低,各气体的扩散系数均有提高。而在4组分气体扩散实验中,CO<sub>2</sub>体积分数增加和N<sub>2</sub>体积分数降低,CH<sub>4</sub>与N<sub>2</sub>扩散系数减小,O<sub>2</sub>的存在影响了CH<sub>4</sub>与N<sub>2</sub>扩散系数对CO<sub>2</sub>和N<sub>2</sub>体积分数变化的响应。储气库多周期运行中,通过优化注入气体的组分与比例,调控特定气体的扩散速率,以优化储气库运行机制。

3) 通过数学模型计算结果与气体扩散实验结果拟合,结果表明:张舒修正后的经验公式法拟合最佳,适用于多尺度碳酸盐岩的气体扩散系数,可推广应用于不同温度和压力条件下的多组分气体扩散系数预测。

### 参考文献

[1] 阳小平. 中国地下储气库建设需求与关键技术发展方向[J]. 油气储运, 2023, 42(10): 1100-1106.  
YANG Xiaoping. Construction demand and key technology development direction of underground gas storage in China[J]. Oil & Gas Storage and Transportation, 2023, 42(10): 1100-1106.

[2] 刘团辉, 安国印, 王娅妮, 等. 潜山碳酸盐岩气藏型储气库注采运行影响因素分析[C]//2018年全国天然气学术年会论文集. 北京: 中国石油学会天然气专业委员会, 2018.  
LIU Tuanhui, AN Guoyin, WANG Yani, et al. Analysis of influencing factors of injection-production operation of buried hill carbonate gas reservoir gas storage[C]//2018 National Natural Gas Academic Annual Conference. Beijing: Natural Gas Professional Committee of Chinese Petroleum Society, 2018.

[3] 完颜琪琪, 王云, 李东旭, 等. 复杂地质条件下储气库建设安全技术进展[J]. 油气储运, 2023, 42(10): 1092-1099.  
WANYAN Qiqi, WANG Yun, LI Dongxu, et al. Technical progress of construction and safe operation of underground gas storage under complex geological conditions[J]. Oil & Gas Storage and Transportation, 2023, 42(10): 1092-1099.

[4] 周守为, 朱军龙, 单彤文, 等. 中国天然气及LNG产业的发展现状及展望[J]. 中国海上油气, 2022, 34(1): 1-8.  
ZHOU Shouwei, ZHU Junlong, SHAN Tongwen, et al. Development status and outlook of natural gas and LNG industry in China[J]. China Offshore Oil and Gas, 2022, 34(1): 1-8.

[5] 李隆新, 王梦雨, 胡勇, 等. 缝洞型碳酸盐岩地下储气库高速注采渗流特征及库容动用机理[J]. 天然气工业, 2023, 43(10): 73-82.  
LI Longxin, WANG Mengyu, HU Yong, et al. Flow behaviors and storage utilization mechanisms of fractured-vuggy carbonate UGSs during high-rate injection and production[J]. Natural Gas Industry, 2023, 43(10): 73-82.

[6] 杨寒. 全国首座复杂缝洞型碳酸盐岩储气库群先导试验工程投运四项关键核心技术填补国内外该领域技术空白[J]. 天然气与石油, 2023, 41(6): 97.  
YANG Han. The first pilot test project of complex fractured-vuggy carbonate gas storage group in China has been put into operation. Four key core technologies have been put into operation to fill the technical gap in this field at home and abroad[J]. Natural Gas and Oil, 2023, 41(6): 97.

[7] 糜利栋, 曾大乾, 刘华, 等. 中国石化地下储气库一体化综合平台研发与应用[J]. 油气藏评价与开发, 2023, 13(6): 781-788.  
MI Lidong, ZENG Daqian, LIU Hua, et al. Development and application of Sinopec integrated management platform for underground gas storage[J]. Petroleum Reservoir Evaluation and Development, 2023, 13(6): 781-788.

[8] 何海燕, 刘先山, 耿少阳, 等. 基于渗流-温度双场耦合的油藏型储气库数值模拟[J]. 油气藏评价与开发, 2023, 13(6): 819-826.  
HE Haiyan, LIU Xianshan, GENG Shaoyang, et al. Numerical simulation of UGS facilities rebuilt from oil reservoirs based on the coupling of seepage and temperature fields[J]. Petroleum Reservoir Evaluation and Development, 2023, 13(6): 819-826.

[9] CHEN M J, KANG Y L, ZHANG T S, et al. Methane diffusion in shales with multiple pore sizes at supercritical conditions[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 334: 1455-1465.

[10] 曲斌, 武晓鹏, 巩继海, 等. 基于扩散性实验技术的泥质岩封盖能力: 以松辽盆地北部徐家围子断陷泥质岩为例[C]//2018 IFEDC油气田勘探与开发国际会议. 西安: 陕西省石油学会, 2018.  
QU Bin, WU Xiaopeng, GONG Jihai, et al. Mudstone Capping Capability Based on Diffusion Experimental Technique—Taking the mudstone in the northern Songliao Basin as an example[C]//2018 IFEDC International Conference on Oil and Gas Field Exploration and Development. Xi'an: Shaanxi Petroleum Society, 2018.

[11] 张璐, 国建英, 谢增业, 等. 岩石中烃类气体扩散系数测定技术细节浅析[J]. 石油和化工设备, 2019, 22(5): 29-31.  
ZHANG Lu, GUO Jianying, XIE Zengye, et al. Analysis of technical details in determining diffusion coefficients of hydrocarbon gas in caprocks[J]. Petro & Chemical Equipment, 2019, 22(5): 29-31.

[12] 卢丽, 王国建, 朱怀平, 等. 深层天然气扩散系数模拟实验装置的

- 研制[J]. 物探与化探, 2020, 44(6): 1441-1445.
- LU Li, WANG Guojian, ZHU Huaiping, et al. The development of an experimental measuring apparatus for simulating the diffusion coefficient of natural gas in depth[J]. Geophysical and Geochemical Exploration, 2020, 44(6): 1441-1445.
- [13] 余洋洋, 侯大力, 顾康福, 等. CO<sub>2</sub>在凝析气藏多孔介质中的扩散实验及分子模拟[J]. 大庆石油地质与开发, 2023, 42(5): 74-81.
- YU Yangyang, HOU Dali, GU Kangfu, et al. Experiment and molecular simulation of CO<sub>2</sub> diffusion in condensate gas reservoir with porous media[J]. Petroleum Geology & Oilfield Development in Daqing, 2023, 42(5): 74-81.
- [14] 邹雨, 王国建, 卢丽, 等. 纳米孔隙中页岩气扩散模拟实验和数学模型分析[J]. 石油实验地质, 2021, 43(5): 844-854.
- ZOU Yu, WANG Guojian, LU Li, et al. Simulation experiment and mathematical model analysis for shale gas diffusion in nano-scale pores[J]. Petroleum Geology and Experiment, 2021, 43(5): 844-854.
- [15] ZHENG Q, YU B M, WANG S F, et al. A diffusivity model for gas diffusion through fractal porous media[J]. Chemical Engineering Science, 2012, 68(1): 650-655.
- [16] 徐鹏, 李翠红, 柳海成, 等. 多尺度多孔介质有效气体输运参数的分形特征[J]. 地球科学, 2017, 42(8): 1373-1378.
- XU Peng, LI Cuihong, LIU Haicheng, et al. Fractal features of the effective gas transport coefficient for multiscale porous media[J]. Earth Science, 2017, 42(8): 1373-1378.
- [17] 牟新竹, 陈振乾. 多尺度分形多孔介质有效扩散系数的数学模型[J]. 东南大学学报(自然科学版), 2019, 49(3): 520-526.
- MOU Xinzhu, CHEN Zhenqian. Mathematical model for effective gas diffusion coefficient in multi-scale fractal porous media[J]. Journal of Southeast University(Natural Science Edition), 2019, 49(3): 520-526.
- [18] 王昌进, 张赛, 徐静磊. 基于渗透率修正因子的气体有效扩散系数分形模型[J]. 岩性油气藏, 2021, 33(3): 162-168.
- WANG Changjin, ZHANG Sai, XU Jinglei. Fractal model of effective gas diffusion coefficient based on permeability correction factor[J]. Lithologic Reservoirs, 2021, 33(3): 162-168.
- [19] 王昌进. 多孔介质单相气体扩散及气液两相扩散的分形模型研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2021.
- WANG Changjin. Fractal models of single-phase gas diffusion and gas-liquid two-phase diffusion in porous media[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2021.
- [20] 尹作壮. 具有粗糙表面的分形多孔介质中气体输运特性的数值模拟[D]. 武汉: 武汉纺织大学, 2022.
- YIN Zuozhuang. Numerical simulation of gas transport properties in fractal porous media with rough surfaces[D]. Wuhan: Wuhan Textile University, 2022.
- [21] ZHANG X Q, YANG S S, ZHENG S, et al. Fractal study on the effective diffusion coefficient of gases in rough porous media[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2023: 1-13.
- [22] XU P, QIU S X, CAI J C, et al. A novel analytical solution for gas diffusion in multi-scale fuel cell porous media[J]. Journal of Power Sources, 2017, 362: 73-79.
- [23] SHOU D H, FAN J T, MEI M F, et al. An analytical model for gas diffusion through nanoscale and microscale fibrous media[J]. Microfluidics and nanofluidics, 2013, 16(1-2): 381-389.
- [24] XIAO B Q, YAN H X, XIAO S X, et al. An analytical model for gas diffusion through fractal nanofibers in complex resources[J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2016, 33: 1324-1329.
- [25] ZHENG Q, XU J, YANG B, et al. Research on the effective gas diffusion coefficient in dry porous media embedded with a fractal-like tree network[J]. Physica A: Statistical Mechanics and its Applications, 2013, 392(6): 1557-1566.
- [26] 马亮, 何榕. 分形多孔介质中气体稳态扩散[J]. 清华大学学报(自然科学版), 2013, 53(10): 1459-1463.
- MA Liang, HE Rong. Unsteady state gas diffusion in fractal porous media[J]. Journal of Tsinghua University (Science and Technology), 2013, 53(10): 1459-1463.
- [27] 李长俊, 刘雨寒, 贾文龙. 多组分非理想气体扩散系数的改进[J]. 油气储运, 2019, 38(3): 297-302.
- LI Changjun, LIU Yuhan, JIA Wenlong. Modification of the diffusion coefficient of multi-component non-ideal gas[J]. Oil & Gas Storage and Transportation, 2019, 38(3): 297-302.
- [28] 张舒, 刘思嘉, 杨雅敏, 等. 基于气凝胶气体扩散的二氧化碳浓度梯度平台的设计[J]. 生命科学仪器, 2021, 19(2): 55-60.
- ZHANG Shu, LIU Sijia, YANG Yamin, et al. The design of carbon dioxide concentration gradient platform based on aerogel gas diffusion [J]. Life Science Instruments, 2021, 19(2): 55-60.
- [29] OLUMEGBON I A, ALADE I O, OYEDEJI M O, et al. Development of machine learning models for the prediction of binary diffusion coefficients of gases[J]. Engineering Applications of Artificial Intelligence, 2023, 123: 106279.
- [30] 王国建, 袁玉松, 李武, 等. 天然气扩散系数研究现状及存在问题[J]. 天然气地球科学, 2021, 32(3): 372-381.
- WANG Guojian, YUAN Yusong, LI Wu, et al. Current situation and existing problems in research of natural gas diffusion coefficient[J]. Natural Gas Geoscience, 2021, 32(3): 372-381.
- [31] 崔吉宏, 张建东, 曹文全, 等. 天然气脱硫装置吸收塔模拟及增产措施[J]. 石油与天然气化工, 2023, 52(5): 1-9.
- CUI Jihong, ZHANG Jiandong, CAO Wenquan, et al. Simulation of absorber in natural gas desulfurization unit and stimulation measures [J]. Chemical Engineering of Oil and Gas, 2023, 52(5): 1-9.
- [32] 曹竣锋. 川东地区相东区块石炭系储层特征及有利区预测[D]. 成都: 成都理工大学, 2011.
- CAO Junfeng. Research on reservoir characteristics and favourable region of Carboniferous gas reservoir, in Xiangdong area, eastern Sichuan basin[D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2011.
- [33] 张新桂, 舒赢, 李朋武, 等. 卧龙河气田石炭系储层特征[J]. 山东化工, 2017, 46(16): 142-144.
- ZHANG Xingui, SHU Ying, LI Pengwu, et al. Characteristics of Carboniferous reservoir in Wolonghe gas field[J]. Shandong Chemical Industry, 2017, 46(16): 142-144.
- [34] 岩石中烃类气体扩散系数测定方法: SY/T 6129—2016[S]. 北京: 国家能源局, 2016.
- Determination method of diffusion coefficient for hydrocarbon gas in rocks: SY/T 6129—2016[S]. Beijing: National Energy Administration, 2016.